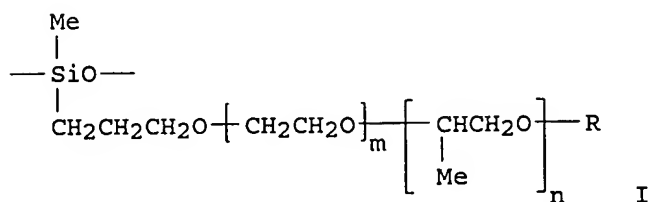


L18 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2001 ACS
 ACCESSION NUMBER: 134:283304 CA
 TITLE: Nonaqueous electrolyte batteries
 INVENTOR(S): Yamada, Atsuo; Horie, Takeshi; Yamada, Shinichiro;
 Noda, Kazuhiro
 PATENT ASSIGNEE(S): Sony Corp., Japan
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: Japanese
 INT. PATENT CLASSIF.:
 MAIN: H01M010-40
 SECONDARY: H01M010-40; H01M004-02; H01M004-58; H01M006-16;
 H01M006-18
 CLASSIFICATION: 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal
 Energy
 Technology)
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2001110455	A2	20010420	JP 1999-289782	19991012 <--

GRAPHIC IMAGE:



ABSTRACT:

The batteries have Li intercalating anodes, Li_xMyPO_4 ($x \approx 0.2$, $0.8 \approx y \approx 1.2$) cathodes, and an electrolyte contg. a siloxane deriv. $\text{Me}_3\text{SiODaD}'\text{bSiMe}_3$, where $\text{D} = \text{---Si}(\text{Me})_2\text{O---}$ and $\text{D}' = \text{I}$ ($a = 0\text{--}100$ integer, $b = 1\text{--}100$ integer, $m = 0\text{--}100$ integer, $n = 0\text{--}100$ integer, $\text{R} = \text{H}$ or alkyl group; the D's can be same or different from each other when $b > 1$; and H in D and R may be substituted by halogen atoms).

SUPPL. TERM: secondary lithium battery electrolyte siloxane deriv; metal
lithium phosphate cathode secondary battery

INDEX TERM: Battery electrolytes
(electrolytes. contg. siloxane derivs. for secondary
lithium batteries)

INDEX TERM: Polysiloxanes, uses
ROLE: DEV (Device component use); USES (Uses)
(electrolytes. contg. siloxane derivs. for secondary
lithium batteries)

INDEX TERM: Battery cathodes
(lithium iron phosphate cathodes for secondary lithium
batteries using siloxane deriv. contg. electrolytes)

INDEX TERM: Secondary batteries
(lithium; secondary lithium batteries using electrolytes
contg. siloxane derivs. and lithium iron phosphate
cathodes)

INDEX TERM: 90076-65-6
ROLE: DEV (Device component use); USES (Uses)
(electrolytes. contg. siloxane derivs. for secondary
lithium batteries)

INDEX TERM: 15365-14-7, Iron lithium phosphate (FeLiPO_4)
ROLE: DEV (Device component use); USES (Uses)
(lithium iron phosphate cathodes for secondary lithium
batteries using siloxane deriv. contg. electrolytes)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-110455
(P2001-110455A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
			A 5 H 0 1 4
4/02		4/02	C 5 H 0 2 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9
6/16		6/16	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-289782

(22) 出願日 平成11年10月12日 (1999. 10. 12)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号

(72) 発明者 山田 淳夫

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 堀江 毅

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外 2 名)

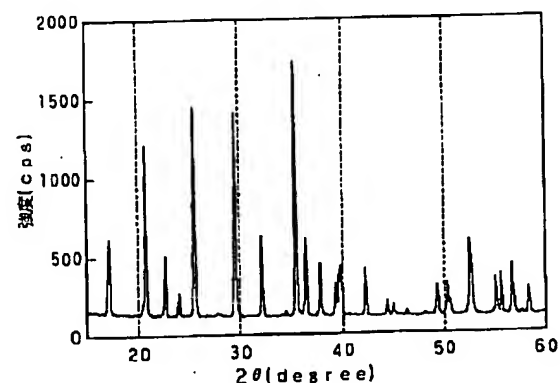
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

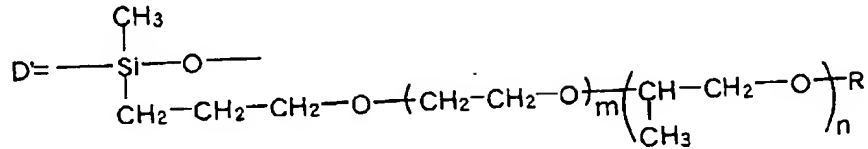
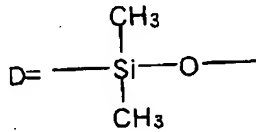
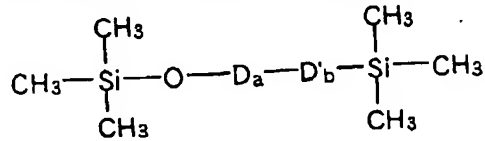
【課題】 高容量化や低コスト化を実現しながら、環境対応性や安全性の問題を解決する。

【解決手段】 リチウムを可逆的に吸蔵、放出する負極と、正極と、電解質とを備えた非水電解質電池が開示される。正極は、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、式中、 x は $0 \leq x \leq 2$ 、 y は $0.8 \leq y \leq 1.2$ である。また、 M は 3d 遷移金属を含む成分である。) で表される化合物を含有する。電解質は、シロキサン誘導体を含有する。正極に含まれる $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下のものを含むことが好ましい。また、正極に含まれる $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、10% 体積累積径が $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ としては、例えば LiFePO_4 である



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを可逆的に吸蔵、放出する負極と、
一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、式中、 x は $0 \leq x \leq 2$ 、 y は $0.8 \leq y \leq 1.2$ である。また、 M は3d遷移金属を含む成分である。) で表される化合物を含有す



(式中、 a は0から100の整数を表し、 b は1から100の整数を表し、 m は0から100の整数を表し、 n は0から100の整数を表し、 R は水素原子又はアルキル基を表す。ただし、 $b > 1$ のときは、 b 個の D' は同じでも異なってもよい。 D' 及び R に含まれる水素原子はハロゲン原子で置き換えられていてもよい。)

【請求項2】 上記正極は、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記正極に含まれる $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、10%体積累積径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項4】 上記 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、 LiFePO_4 であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項5】 上記電解質は、互いに半相互侵入型高分子網目構造を形成することが可能な2種以上の高分子化合物を含み、これら高分子化合物のうちの1種が上記シロキサン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、秩序型オリビン構造を有する化合物を正極活物質とする非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、種々の電子機器の飛躍的進歩と

る正極と、

電解質とを備え、

上記電解質は、下記の化1で表されるシロキサン誘導体を含有することを特徴とする非水電解質電池。

【化1】

もに、長時間便利に、且つ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】 上記のような二次電池の中でも、特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度等の利点を有している。リチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出可能な活物質を有する負極や正極と、非水電解質とから構成される。

【0004】 そして、一般に、リチウム二次電池の負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、層状化合物(炭素材料や金属酸化物等)等が用いられている。

【0005】 また、正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、あるいはポリマー等が用いられ、例えば Ti_2S 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等の非含リチウム化合物や、 Li_xMO_2 ($M=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Fe 等)のような Li を含んだ複合酸化物が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上述のリチ

ウム二次電池においては、様々な課題が残されており、それらの改善が要望されている。

【0007】例えば、従来のリチウム二次電池においては、高エネルギー密度、高電圧が得られるとの観点から、対Li 4Vの電位を有する LiCoO_2 が正極として広く実用化されている。 LiCoO_2 は、様々な面で理想的な正極材料であるが、Coは地球上に資源として偏在し、且つ稀少であるため、多大なコストを要し、また安定供給に問題があるといった問題があり、これに代わる正極材料の開発が望まれている。

【0008】正スピネル型構造を有する LiMn_2O_4 （空間群Fd3m）は、現状では唯一の4V級のMnベースの正極材料であり、その容易な合成法、電池容量の点から非常に有望であり、既に一部実用化されている。

【0009】しかしながら、実電池への応用を考えた場合、高温保存時の容量劣化やMnの電解液中への溶解というような安定性に関する問題、さらにはサイクル特性に関する問題が未解決のまま残されている。

【0010】また、Mnよりも資源的に豊富で毒性に関してもCo、Ni、Mn等よりも遙かに低いFeをベースにした正極材料が実現できれば非常に有用であると考えられるが、これまでの検討では十分な特性は得られていない。これまでは、 LiCoO_2 や LiNiO_2 と類似な構造を有する LiFeO_2 を基本組成とする材料の検討が中心に行われてきたが、作製が困難な上に構造が不安定であり、2次電池用正極活物質としては全く十分な特性しか実現されていない。

【0011】一方、電解液に関しても、従来、可燃性の有機溶媒が使用されており、様々な問題を残している。例えば、不用意な短絡時に急激に大電流が流れて発熱し、これによって電解液が気化、分解を起こし、ガスを発生するという問題がある。このようなガスの発生は、電池の破損や破壊等につながる可能性がある。

【0012】その解決方法としては、電池内圧の上昇により開裂する安全弁や電流遮断装置を設ける等の対処がなされている。

【0013】しかしながら、このような構造・機構の改良では、いかなる問題にも対処できるとは限らず、電池材料の抜本的な改善が必要になってきている。

【0014】そこで本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高容量化や低コスト化を実現しながら、環境対応性や安全性の問題を低減することが可能な非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明は、リチウムを可逆的に吸蔵、放出する負極と、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （ただし、式中、 x は $0 \leq x \leq 2$ 、 y は $0.8 \leq y \leq 1.2$ である。また、Mは3d遷移金属を含む成分である。）で表される化合物を含有する正極と、電解質とを備え、上記電解質は、シロキサン誘導体を含有することを特徴とするものである。

【0016】良く知られるように、FeはCo、Ni、Mn等の元素に比べると資源的に遙かに豊富であり、価格も安く、無毒無害である。さらに、シロキサン誘導体の主成分であるSiも地球上に極めて豊富に存在することも良く知られている。

【0017】したがって、 LiFePO_4 からなる正極材料とシロキサン誘導体を含有する電解質とを組み合わせることにより、低コストで環境負荷や毒性が極めて低い電気化学デバイスが実現される。

【0018】さらに、化学的安定性が高く、難燃性で且つ低蒸気圧の無機高分子であるシロキサンを電解質材料に用いることにより、電解液の気化、分解が抑制され、同時に電池の破損、発火の危険性も抑制され、優れた電池性能が達成される。

【0019】加えて、 LiFePO_4 の酸素はPと強固に共有結合しているため、解離が極めて起こり難く、燃焼反応を誘起し難いという特徴がある。したがって、上記シロキサン誘導体が有する難燃性、低蒸気圧という性質とも相俟って、極めて安全性の高い電池システムが構築される。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した非水電解質電池の構成について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0021】本発明の非水電解質電池は、基本的な構成要素として、正極、負極、電解質を備える。

【0022】そして、本発明においては、先ず、正極活物質としてオリビン構造を有する化合物、すなわち一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （ただし、式中、 x は $0 \leq x \leq 2$ 、 y は $0.8 \leq y \leq 1.2$ である。また、Mは3d遷移金属を含む成分である。）で表される化合物を用いる。

【0023】 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Mn})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Co})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Ni})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Mn})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Co})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Ni})_y\text{PO}_4$ 等が挙げられる。なお、各化合物において、括弧内の元素の組成比は任意である。

【0024】例えば、 LiFePO_4 は、体積密度が 3.6 g/cm^3 と大きく、3.4Vの高電位を発生し、理論容量も 170 mAh/g と大きい。しかも、 LiFePO_4 は、初期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能なLiを、Fe原子1個あたりに1個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として能力が極めて高い。また、後述するように、この LiFePO_4 は簡便な方法で合成することができる。

【0025】ただし、上記 LiFePO_4 を実際の電池

の正極活物質として用いようとした場合、これまでの合成法により得られる LiFePO_4 では、 60mAh/g ～ 70mAh/g 程度の実容量しか得られず、最大でも 120mAh/g 程度の実容量が実現されるに過ぎない。理論容量が 170mAh/g であることを考えると、十分な容量が達成されているとは言いがたい。

【0026】例えば、 LiFePO_4 と LiMn_2O_4 とを比較した場合、 LiMn_2O_4 は、平均電圧が3.9Vであり、 120mAh/g の容量を有し、さらに体積密度が 4.2g/cm^3 であるから、 LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 と比較して電圧、体積密度ともに1割程度小さいことになる。このため、同じ 120mAh/g の容量を有する LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 よりも重量エネルギー密度で1割以上、体積エネルギー密度で2割以上小さくなってしまふ。

【0027】従って、 LiFePO_4 で LiMn_2O_4 と同等レベルあるいはそれ以上のエネルギー密度を実現するためには、 140mAh/g あるいはそれ以上の容量が要求されるが、 LiFePO_4 でこのような高容量はこれまで実現されていない。

【0028】また、 LiFePO_4 は、従来、合成原料となるFe源として酢酸鉄 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等の2価の鉄の塩を用い、還元環境下にて 800°C という比較的高温で加熱されることにより合成されている。合成時の加熱温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きい。

【0029】さらに、 800°C という比較的高温で加熱されることにより合成された LiFePO_4 は、結晶化が過剰に進行してしまう。このため、非水電解質電池の正極活物質に用いたとき、 LiFePO_4 粒子内でのリチウムの拡散が十分に起こらず、十分に高い容量を得ることができない虞れがある。

【0030】これらの問題を解消すべく、種々の検討を重ねた結果、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ としては、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であるものを含むものを用いるのが良いことがわかった。正極活物質が含有する $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ として、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下である $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を含まない場合には、粒度分布が適切でないため、電荷担体であるリチウムが正極活物質の粒子内において十分に拡散することができないものと推測している。

【0031】また、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、10%体積累積径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。10%体積累積径が $1\mu\text{m}$ より大きい場合には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、結晶化が過度に進行し巨大粒子が大部分を占めてしまう虞れがある。このように結晶化が過度に進行すると、電荷担体であるリチウムが、正極活物質の粒子内において円滑に拡散することができない虞れがある。

【0032】上述のような粒度分布を有する $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ 、例えば LiFePO_4 は、以下に示すようにして合成する。

【0033】先ず、合成原料として例えば酢酸鉄 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、リン酸水素アンモニウム $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを所定比で混合して前駆体とする。ここで、合成原料の混合は十分に行う。合成原料を十分に混合することで、各原料が均一に混ざり合い、接触点が増えるため、従来よりも低い温度で LiFePO_4 を合成することが可能になる。

【0034】次に、この前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中、所定の温度で加熱することにより、 LiFePO_4 が合成される。

【0035】従来、 LiFePO_4 は例えば 800°C という比較的高温で合成されていた。合成時の温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

【0036】そこで、合成原料を十分に混合して前駆体とし、窒素気流中で加熱して合成を行うことにより、例えば 300°C という、従来の 800°C に比べてはるかに低い温度で LiFePO_4 を合成することが可能となる。すなわち、従来に比べてより広い温度範囲で LiFePO_4 を合成することが可能となり、合成時の温度の選択の幅が広がる。

【0037】本発明者は、 LiFePO_4 を合成する際に、前駆体を加熱する温度(以下、合成温度と称する。)と、 LiFePO_4 を活性物質として用いた電池の容量との関係に着目し、最適な LiFePO_4 の合成温度について検討した。

【0038】その結果、 LiFePO_4 の合成温度は、 400°C 以上、 700°C 以下の範囲とすることが好ましいことがわかった。合成温度は 400°C 以上、 600°C 以下の範囲であることがより好ましい。

【0039】 LiFePO_4 の合成温度が 400°C よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な LiFePO_4 を得ることができない。また、 LiFePO_4 の合成温度が 700°C よりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、不純物の析出が抑えられない虞れがある。

【0040】なお、上述した製造方法において、前駆体を加熱合成する前に、前駆体に対して脱空気処理を施し、前駆体中に含まれる空気を予め除去しておくことが好ましい。

【0041】前駆体中に空気が残存していると、 LiFePO_4 の合成時に、2価の鉄化合物である酢酸鉄中の Fe^{2+} が、空気中の酸素によって酸化されて Fe^{3+} となってしまう。その結果、不純物である3価の鉄化合物が生成物の LiFePO_4 中に混入してしまう。脱空気処理により予め前駆体中に含まれる空気を除去することで、酢酸鉄中の Fe^{2+} の酸化を防ぐことができる。その結果、3価の鉄化合物が生成物の LiFePO_4 中に混入せず、単相の LiFePO_4 を得ることができる。

【0042】 LiFePO_4 の合成原料としては、上述した化合物以外にも、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、リン酸リチウム、リン酸第一鉄、酸化第一鉄等、種々の原料を用いることができるが、 400°C 以上、 700°C 以下という比較的低温で合成するためには、反応性の高い原料を用いることが好ましい。

【0043】上述したような製造方法では、合成原料を混合して前駆体とし、この前駆体を 400°C 以上、 700°C 以下の温度で加熱するので、化学反応と結晶化とが均一に進行し、且つ結晶化が過度に進行しない。これにより、不純物が無く、単相の LiFePO_4 が得られ

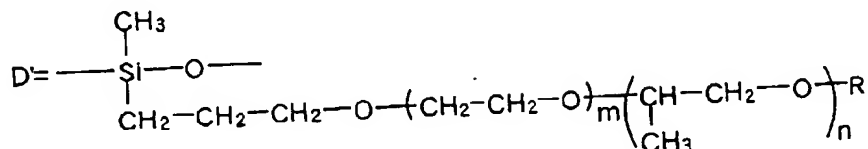
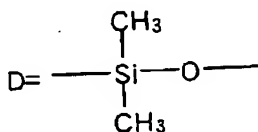
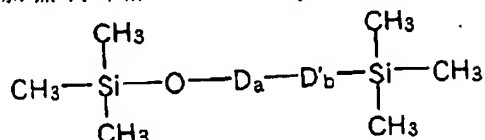
る。このようにして合成される LiFePO_4 を正極活物質として用いれば、 LiFePO_4 の理論容量である 170mAh/g に迫る高い実容量を実現することができる。

【0044】なお、上記製造方法は、上述したような LiFePO_4 に限らず、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物にも適用される。

【0045】一方、本発明においては、電解質が下記の化2にて示されるシロキサン誘導体を含有する。

【0046】

【化2】

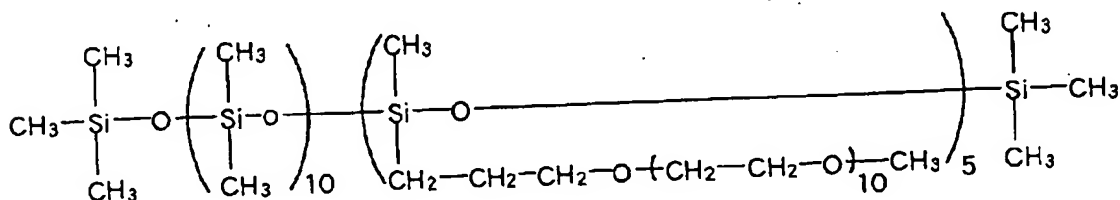


(式中、 a は0から100の整数を表し、 b は1から100の整数を表し、 m は0から100の整数を表し、 n は0から100の整数を表し、 R は水素原子又はアルキル基を表す。ただし、 $b > 1$ のときは、 b 個の D' は同じでも異なってもよい。 D' 及び R に含まれる水素原子はハロゲン原子で置き換えられていてもよい。)

【0047】具体的には、下記の化3～化5に示ような構造を有するシロキサン誘導体を用いることができる。

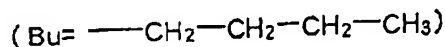
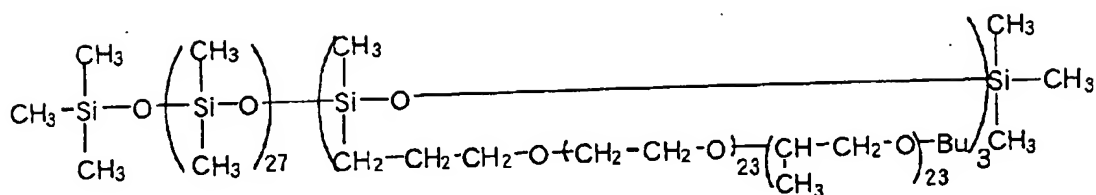
【0048】

【化3】



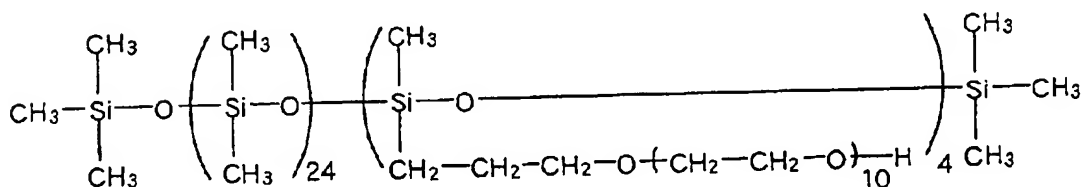
【0049】

【化4】



【0050】

【化5】



【0051】上記シロキサン誘導体は、硅素と酸素の鎖状結合を基本骨格にもち、硅素に1価の有機基が側鎖として付加された鎖状型シロキサン誘導体であり、化学的安定性が高く、難燃性で低蒸気圧であるために熱化学的安定性にも優れた無機高分子である。

【0052】電解質は、液状のいわゆる電解液であってもよいし、固体電解質やゲル状電解質であってもよい。

【0053】電解質を電解液とする場合、シロキサン誘導体には、粘度が比較的低い溶液状であり、且つ軽金属塩を溶解し得る構造が求められる。すなわち、シロキサン誘導体は、温度25℃における動粘性率が5000cSt（センチストークス）以下であり、平均分子量が10000以下であることが求められる。

【0054】さらに、電解液としては、温度25℃における導電率が0.1mS・cm⁻¹以上であることがより好ましい。

【0055】電解液として使用に耐え得る適正な粘度、混合に適する溶解性は、化2で示されるシロキサン誘導体におけるモノマーユニットD、D'の側鎖を適度を選択することにより可能となる。特に、モノマーユニットD'の側鎖は、エーテル結合を含むことが有利である。また、D、D'及び置換基R中の水素は、フッ素、ホウ素等のハロゲン元素で置き換えられていてもよい。

【0056】電解液の非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1,3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができ

る。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0057】固体電解質（溶媒を全く含まない完全固体電解質を含む。）やゲル電解質とする場合には、使用する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマー等、若しくはフッ素系ポリマーとして、例えばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン）等、及びこれらの混合物が各種使用できるが、勿論、これらに限定されるものではない。

【0058】また、互いに半相互侵入型高分子網目構造を形成することが可能な2種以上の高分子化合物からなる組成物を固体電解質やゲル電解質のマトリクスポリマーとしてもよい。

【0059】このうち少なくとも1種の高分子化合物は、化学的に架橋可能な官能基を有する化合物が当該架橋点において架橋された第1の高分子化合物であり、他の少なくとも1種の高分子化合物は、架橋可能な官能基を有さず軽金属塩を溶解する第2の高分子化合物、すな

わち上記シロキサン誘導体である。

【0060】この組成物は、第1の高分子化合物の3次元網目構造の基本骨格に、第2の高分子化合物であるシロキサン誘導体が相溶した状態になっている。

【0061】一般に、第1の高分子化合物は架橋されているので、機械的強度は強いが、架橋により分子運動が抑制され、溶存イオンの移動度が小さくなり、イオン伝導率は小さいという性質を有する。一方、第2の高分子化合物は、架橋されていないので、分子の運動量が高く、ガラス転移温度も低く、高いイオン伝導率を有するが、機械的強度に劣るという性質を有している。

【0062】ここでは、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とが半相互侵入型高分子網目構造を形成しており、それらの利点（強い機械的強度と高いイオン伝導率）がそれぞれ生かされる。すなわち、半相互侵入型高分子網目構造においては、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物との間では化学結合が実質的に生じておらず、第2の高分子化合物の分子運動が抑制されることはない。また、第2の高分子化合物の結晶化が起こり難くなるという相乗効果も加わり、広い温度範囲で各高分子

化合物単独の場合よりも高いイオン伝導率が得られる。さらに、第1の高分子化合物が構成する3次元網目構造により強い機械的強度が得られる。

【0063】架橋による3次元網目構造としては、直鎖状の化合物、あるいは分岐状の化合物の両末端、片末端を架橋したもの、側鎖に架橋点を有する化合物を架橋したもの等、任意である。

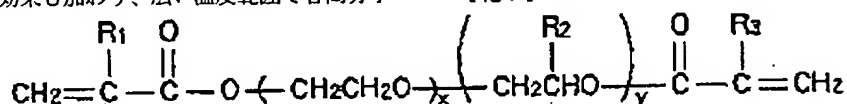
【0064】ただし、上記の3次元網目構造において、より高いイオン伝導率を実現するためには、ポリオキシアリキレンの分岐構造のようなエーテル結合を含む自由末端側鎖を有していることが好ましい。

【0065】第1の高分子化合物の架橋構造としては、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合等が挙げられるが、勿論これに限らず用途等に応じて任意の架橋構造を採用することができる。

【0066】このような第1の高分子化合物の具体例としては、下記の化6に示すジエステル化合物の重合体を挙げることができる。

【0067】

【化6】

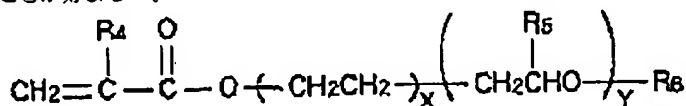


（式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、それぞれは同一であっても異なってもよい。また、 $x \geq 1$ かつ $y \geq 0$ または $x \geq 0$ かつ $y \geq 1$ である。）

【0068】この場合、上述したような自由末端側鎖を導入することを目的に、下記の化7に示すモノエステル化合物を併用することが好ましい。

【0069】

【化7】



（式中、 R_4 、 R_5 および R_6 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、それぞれは同一であっても異なってもよい。また、 $x \geq 1$ かつ $y \geq 0$ または $x \geq 0$ かつ $y \geq 1$ である。）

【0070】そのときのジエステル化合物とモノエステル化合物の比率（モノエステル化合物／ジエステル化合物）は、重量比で5.0以下とすることが好ましい。

【0071】上記電解質に溶解（相溶）させる軽金属塩には、リチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属の塩を使用することができ、電池の種類に応じて便宜定めることができる。

【0072】例えば、リチウム若しくはリチウムイオン二次電池を構成する場合には、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5(\text{CF}_3)_2-3,5)_4\text{BLi}$ 、 LiCF_3 、 LiAlCl_4 等のリチウム塩を使用することができる。

【0073】非水電解質電池は、上記正極、電解質の他、負極等の構成要素を備えるが、他の構成要素は従来のものと同様のものを用いることができる。

【0074】以下、ボタン型の電池を例にして、非水電解質電池の構成要素について説明する。

【0075】ボタン型の非水電解質電池1は、図1に示すように、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスカート7とを備え、電解質として電解液を用いる場合には、負極缶

3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。固体電解質やゲル電解質を用いる場合には、固体電解質層、ゲル電解質層を負極2や正極4の活物質層上に形成する。

【0076】負極2は、負極集電体上に、負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【0077】負極活物質としては、リチウムをドーブ/脱ドーブ可能なものを用い、具体的には、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）等を用いる。

【0078】負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。負極活物質として例えば金属リチウム箔を用いた場合には、上記結合剤は不要である。

【0079】負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解質電池1の外部端子（負極）となる。

【0080】正極4は、正極集電体上に、先に説明した $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （例えば LiFePO_4 ）を正極活物質として含有する正極活物質層が形成されてなる。

【0081】正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0082】正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0083】正極缶5は、正極4を収容するものであり、やはり非水電解質電池1の外部端子（正極）となる。

【0084】セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解質電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。なお、電解質として固体電解質、ゲル電解質を用いた場合には、このセパレータ6は必ずしも設けなくともよい。

【0085】絶縁ガasket7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0086】本発明に係る非水電解質電池は、一次電池であってもよいし、二次電池であってもよい。また、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、薄型、大型等、任意のサ

イズとすることができる。

【0087】

【実施例】以下、本発明の非水電解質電池について、具体的な実験結果に基づいて説明する。

【0088】ここでは、オリビン型 LiFePO_4 を正極活物質とする非水電解質二次電池を作製した。

【0089】 LiFePO_4 を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）を予め十分に粉碎した。次に、酢酸鉄（ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）と、リン酸二水素アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）と、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）とを、モル比が2:2:1になるように十分に混合して前駆体とした。

【0090】次に、窒素雰囲気下、前駆体を 320°C で12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を 550°C で24時間加熱することにより LiFePO_4 を合成した。

【0091】上述したような方法により合成された LiFePO_4 について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件は下記の通りである。

【0092】

使用装置：リガクRINT2500回転対陰極

X線： $\text{CuK}\alpha$ ， 40 kV ， 100 mA

ゴニオメータ：縦型標準、半径 185 mm

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット（DS）= 1°

レシービングスリット（RS）= 1°

スキヤットリングスリット（SS）= 1.5 mm

計数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲： $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$

スキャンスピード： $4^\circ/\text{分}$

測定された粉末X線パターンを図2に示す。合成された LiFePO_4 においては、生成物中に LiFePO_4 以外の不純物の存在は確認されず、単相の LiFePO_4 が得られていることがわかる。

【0093】そこで次に、上述のようにして得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて電池を作製した。

【0094】まず、正極活物質（乾燥した LiFePO_4 ）70重量%と、導電剤（アセチレンブラック）25重量%と、結着剤（ポリフッ化ビニリデン）5重量%とを秤取し、これを溶媒（ジメチルホルムアミド）中に投入して均一に混合し、ペースト状の正極合剤を調製した。なお、ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッチ社製の#1300を用いた。

【0095】次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、1

00℃で1時間乾燥して正極活物質層を形成した。

【0096】そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径15mmの円板状に打ち抜くことによりベレット状の正極とした。なお、この正極1個には60mgの活物質が担持されている。

【0097】次に、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0098】次いで、シロキサン1kgに対して1モルのLiN(CF₃SO₂)₂を溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0099】以上のようにして得られた正極を正極缶に收容し、負極を負極缶に收容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型テストセルを作製した。

【0100】このテストセルについて、充放電試験を行った。テストセルに対して4.0Vまでの定電流充電を行った後、放電を行い、電池電圧が2.5Vまで低下した時点を放電終了とした。なお、充電、放電ともに常温(23℃)で行い、充電、放電ともに電流密度は0.1

2mA/cm²とした。

【0101】充放電特性を図3に示す。図3より、本実施例のテストセルは良好な充放電特性を有することがわかる。

【0102】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、電池特性、経済性、環境対応性、安全性の全てにおいて優れた非水電解質電池を実現することができ、実用上の利点は大きい。

【0103】また、本発明の非水電解質電池は、従来のリチウムイオン電池よりも電圧が低めに設定されるため、IC等の駆動電圧の低下にも対応することができる。

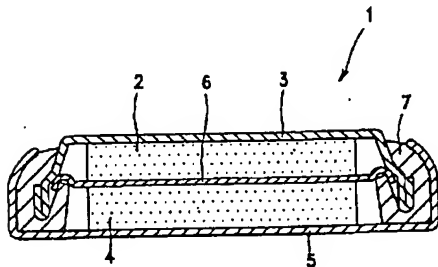
【図面の簡単な説明】

【図1】非水電解質電池の一構成例を示す概略断面図である。

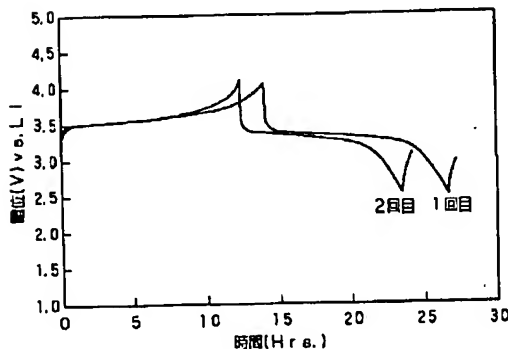
【図2】合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図3】作製されたテストセルの充放電特性を示す特性図である。

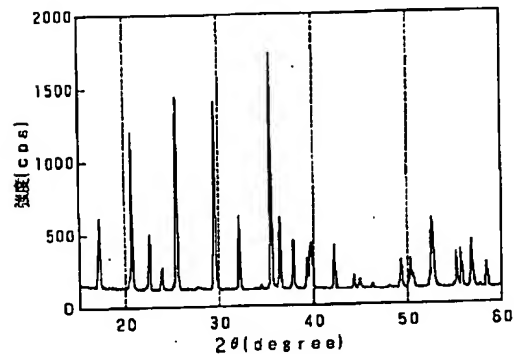
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 M	6/18	H 0 1 M 6/18	E
(72)発明者	山田 心一郎	Fターム(参考)	5H003 AA03 AA04 AA10 BB05 BC06
	東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ		BD00 BD02
	一株式会社内		5H014 AA02 EE10 HH00 HH06
(72)発明者	野田 和宏		5H024 AA12 CC03 FF11 FF15 FF16
	東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ		FF17 FF18 FF21 FF32 FF38
	一株式会社内		GG01
			5H029 AJ07 AJ12 AK03 AK05 AK16
			AL02 AL06 AL12 AL16 AM02
			AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
			BJ03 BJ12 DJ17 EJ03 HJ02
			HJ05